

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-188703

(43)Date of publication of application : 07.07.1992

(51)Int.Cl.

H01F 1/34  
B01J 13/00

(21)Application number : 02-316225

(71)Applicant : NATL RES INST FOR  
METALS

(22)Date of filing :

22.11.1990

(72)Inventor : NAKATANI ISAO

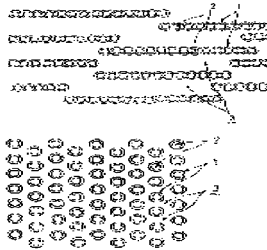
(54) COMPOSITE MAGNETIC MATERIAL

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To easily mold colloid-size ferromagnetic fine particles into a flexible complex shape by dispersing the particles in a cured material of a medium for the fine particles in an assembled state, each said fine particle being yielded by adsorbing molecules each having affinity for the medium and coating the particle with the molecules over the surface thereof.

**CONSTITUTION:** Nitrided metal fine particles 2 having a surface active agent coated layer 1 for example are arranged in the direction of a magnetic field at a predetermined interval, elongated lengthily on a straight line like a string of beads, and the

arrangement is adapted to form a triangular lattice across a cross section perpendicularly to the direction of the magnetic field and is fixed in a medium 3. In such an oriented texture, the nitrided metal fine particles 2 are aligned at a predetermined distance by entropic repulsive force of the surface-active agent coated layer 1, the distance being controlled by the kind and molecules of a surface active agent used. Hereby, the fine particles can easily and simply molded into a flexible and complex shape.



⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>H 01 F 1/34  
B 01 J 13/00

識別記号

S  
D

庁内整理番号

7371-5E  
6345-4G

⑭ 公開 平成4年(1992)7月7日

審査請求 有 請求項の数 8 (全5頁)

⑮ 発明の名称 複合磁性材料

⑯ 特 願 平2-316225

⑰ 出 願 平2(1990)11月22日

⑱ 発 明 者 中 谷 功 東京都目黒区中目黒2丁目3番12号 科学技術庁金属材料  
技術研究所内⑲ 出 願 人 科学技術庁金属材料技 東京都目黒区中目黒2丁目3番12号  
術研究所長

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

## 複 合 磁 性 材 料

## 2. 特許請求の範囲

(1) 媒質に対して親和性を有する分子を吸着させて表面被覆したコロイドサイズの強磁性体の微粒子が、その媒質の硬化物中に集合状態で分散されてなることを特徴とする複合磁性材料。

(2) 媒質が有機高分子である請求項(1)記載の複合磁性材料。

(3) 媒質に対して親和性を有する分子の被覆層が一種以上界面活性剤分子からなる請求項(1)記載の複合磁性材料。

(4) コロイドサイズの強磁性体の微粒子が超常磁性を示す程度に小さく、かつ均一な体積を有する請求項(1)記載の複合磁性材料。

(5) 表面被覆したコロイドサイズの強磁性体の微粒子が磁性流体を構成する請求項(1)記載の複合磁性材料。

(6) コロイドサイズの強磁性体の微粒子が気相液相反応法により作製された窒化鉄微粒子である請求項(1)記載の複合磁性材料。

(7) 集合状態が均一な隙間を介して列をなして並んだ微粒子配列からなる請求項(1)記載の複合磁性材料。

(8) 外部磁場を印加して制御された集合状態としてなる請求項(1)記載の複合磁性材料。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

この発明は、複合磁性材料に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、柔軟性を有し、かつ複雑な形状に簡便かつ容易に成形加工することのできる新しい複合磁性材料に関するものである。(従来の技術とその課題)

地球磁場の存在とともに、近年では、永久磁石、モータ、トランス等を用いた電気・電子製品が増加してきており、また、超伝導磁石等の強い磁界を発生する様々な磁界発生源が利用されてもいる。その一方で、TVセット、VTRセット、電話

機等のエレクトロニクス機器の感度は向上してきており、また、磁気テープ、磁気カード、テレホンカード、磁気ディスク等の磁気記録媒体が、一般的に、広く用いられるようになってきている。

このような状況にあって、エレクトロニクス機器や磁気記録媒体などの機能性、耐久性等を保持するためには、それらの周囲の磁界を簡便かつ有効に遮蔽することが必要となっていており、これまでに種々の磁気遮蔽材料が提供されてきている。

このような磁気遮蔽材料としては、けい素鋼板（Fe-4%Si合金）、パーマロイ板（Fe-81%Ni-2%Mn合金）、アモルファス鉄合金薄帯等が知られている。

これらの磁気遮蔽材料は、透磁性が大きく、静磁界あるいは低周波の電磁波に対して優れた磁気遮蔽性を示すという利点を有するものの、金属材料であるために、柔軟性がなく、しかも複雑な形状に成形加工するには手間がかかるという欠点がある。また、複雑な部材を一体成形で製造することも困難であった。特に、パーマロイ板の場合に

は、加工歪みにより透磁率が低下するため、成形加工後に熱処理を施さなければならず、原料が高価であることとあいまって、高コストなものになるという欠点があった。

これに対し、最近、アモリックシートと呼ばれる若干の可とう性を有する磁気遮蔽材料が開発されている。このアモリックシートは、アモルファス鉄合金からなる細長い多数の小片を二枚のポリエステルフィルムの上に層状に挟んで圧着したものであり、たとえばはさみ等での切断や、打ち抜き加工、曲げ加工等の他、接着剤による接合を可能としている。

しかしながら、このアモリックシートの場合にも、柔軟性に富んでいるとはいえず、また、複雑な形状に加工することは容易ではない。

この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来の磁気遮蔽材料の欠点を解消し、柔軟性を有し、かつ複雑な形状に簡便かつ容易に成形加工することのできる、新規な複合磁性材料を提供することを目的としている。

（課題を解決するための手段）

この発明は、上記の課題を解決するものとして、媒質に対して親和性を有する分子を吸着させて表面被覆したコロイドサイズの強磁性体の微粒子が、その媒質の硬化物中に集合状態で分散されてなることを特徴とする複合磁性材料を提供する。また、この発明は、この発明の発明者らによってすでに提案されているコロイドまたは磁性流体の技術をすでに提示しているが、これをさらに応用的に発展させた複合磁性材料を提供する。

すなわち、この発明の発明者らは、新しい窒化金属コロイドまたは窒化金属磁性流体は、たとえば鉄カルボニル（Fe(CO)<sub>5</sub>）のような金属カルボニルと界面活性剤をケロシン等の無極性有機溶媒に溶解し、その溶液中に、たとえばアンモニア（NH<sub>3</sub>）のような含窒素化合物を導入し、加熱して溶媒中で窒化鉄等の窒化金属微粒子を生成させ、界面活性剤の働きにより、生成した窒化金属微粒子を非水溶液中に分散させたものからなる。

この場合、界面活性剤分子は、その親油基を外側にして窒化金属微粒子表面に吸着し、その結果として窒化金属微粒子がケロシン等の溶媒に可溶化する。また、この界面活性剤分子の被覆層は、窒化金属微粒子がそれ自身の静電磁気力でくっつき合い、凝集するのを防ぐ分子的なスペーサーとしての役割をするものでもある。このため、微粒子は一定の距離以上に接近することはない。

この発明の発明者は、このような窒化金属微粒子を界面活性剤分子によって被覆されたままの状態たとえばケロシン等のコロイド分散媒から取り出し、これを熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の媒質中に再分散することができることを見出すとともに、次のような配向組織を構成することを電子顕微鏡観察により確認した。

すなわち、分散系に磁界を印加したまま樹脂を硬化させると、たとえば第1図に示したように、界面活性剤の被覆層（1）を有する窒化金属微粒子（2）は、磁界方向に一定の間隔をおいて数珠状に直線的に連なって長く延びて配列し、かつ、

その配列が磁界方向と垂直方向の断面において、第 2 図に例示したような三角格子を形成して媒質 (3) 中に固定される。このような配向組織においては、界面活性剤被覆層 (1) のエントロピックな斥力により窒化金属微粒子 (2) が一定間隔を隔てて並び、その間隔は使用する界面活性剤の種類と分子量によって制御することができる。

またこの発明の発明者は、そのような配向組織を有する複合材料について、たとえば 7 ~ 20 nm の範囲で均一な直径をもつ窒化鉄微粒子が 3 ~ 5 nm の範囲で均一な間隔を隔てて鎖状に並ぶ場合に、複合材料はその配向方向にきわめて大きい透磁率を有し、かつ、抗磁力がきわめて小さい強磁性体となることを見出した。

この発明は、以上の通りの知見に基づいて完成されたものである。

そこで、次に、この発明の構成についてさらに詳しく説明する。もちろん、この発明の複合磁性材料は、以下の窒化鉄微粒子を用いる場合に限定されることはない。金属、その化合物等の各種の

ものが対象となる。

たとえば窒化鉄微粒子コロイド系においては、窒化鉄微粒子の粒径が約 12 nm 以上の場合には、微粒子は凝集し沈殿するが、その粒径が 12 nm 以下の場合には凝集せず、安定な分散系を形成する。しかしながら、この安定な分散系 100 重量部に対して、たとえばアセトン 50 重量部を添加し振とうすると、窒化鉄コロイドは安定性を失い、凝集して沈殿する。この場合、アセトンの他、ジオキサン、酢酸アミル、酢酸メチル等の油および水の両方に溶ける両親媒性液体を添加してもそのような窒化鉄コロイドの凝集沈殿が起こる。

この微粒子が凝集した溶液に対してたとえば遠心分離、あるいは磁界分離を行うことによりその沈殿成分を分離し収集することができる。このようにして、任意の粒径の窒化鉄微粒子に対して、窒化鉄コロイド中の窒化鉄分散相を分散媒から分離して取り出すことが可能となる。

この沈殿分離し、乾燥させた微粒子には、その表面に界面活性剤のアミン分子等が吸着している

ために、それ自身でポリ塩化ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリメタクリル酸メチル等の極性の小さいポリマーに対して親和性を示す。

したがって、この窒化鉄微粒子に上記のポリマーを添加し、加熱攪拌することによって窒化鉄微粒子はポリマー中に容易に分散し、解こうして粘性の大きなゾルを形成する。

この場合、窒化鉄微粒子のポリマーに対する割合を増加させていくと粘性係数もそれとともに増大し、ゾルからゲルに変化するが、窒化鉄微粒子の濃度が 80 重量% 以下ではゾル状態を保つ。また、窒化鉄微粒子をエポキシ樹脂やポリスチレン樹脂などの極性の大きなポリマーに分散させる場合には、上記とは別の界面活性剤、たとえば脂肪酸の磷酸エステル、磷酸塩、スルホン酸エステル、スルホン酸塩、またはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、極性の異なるアミン等を添加すると効果的である。特に、エポキシ樹脂に対しては、トリオレイルフوسفフェートや 2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシ

ル等が好適でもある。

コロイドサイズの強磁性体微粒子としては、超常磁性を示す程度に小さく、かつ、均一な体積を有するものとするのが好ましい。

このコロイド溶液を一旦冷却硬化させた後、粉碎したものを、たとえば第 3 図に示したように、押し出し成形機を用いて加熱溶融し混練して液体状ポリマー (4) を作製し、これを所望の断面形状を有する押し出し機ダイ (5) から連続的に押し出す。この後に、空洞 (6) をうがった電磁石 (7) の中を通過させ、たとえば冷却ロール (8) 等により冷却硬化させて長手方向に第 1 図および第 2 図に例示したような配向組織を有するシート材 (9) を作製する。

もちろん、この発明においては、以上のような加工法に限定されることはなく、たとえば射出成形法、注型成形法、圧縮成形法、各種の押し出し成形法、吹き込み成形法等の様々な加工成形法により、シート状や板状、各種の複雑形状を有する成形品として複合磁性材料を製造することができ

る。複雑な形状に成形加工する場合には、たとえば、媒質としてエポキシ樹脂を使用し、アミン等の重合開始剤を添加し、鋳型に注入して磁界を印加しながらゆっくりと重合硬化させて複雑形状の複合磁性材料を製造することもできる。

(実施例)

以下、実施例を示し、この発明の複合磁性材料についてさらに詳しく説明する。

実施例 1

鉄カルボニル ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) とアミン系界面活性剤を溶解したケロシンにアンモニアガス ( $\text{NH}_3$ ) を導入し、攪拌しながら加熱して窒化鉄微粒子からなる磁性流体を作製した。この後に、磁性流体から窒化鉄微粒子を分離収集した。

乾燥後、窒化鉄微粒子をポリメタクリル酸メチル中に分散させ、一旦、これを冷却硬化させた後に粉碎した。この粉状体を押し出し成形機を用いて加熱溶融および混練し、第3図に示したような押し出し成形機ダイ(5)から連続的に押し出すとともに、電磁石(7)より磁界を印加してシー

ト材を作製した。

得られたシート材は、柔軟性を有する良好な磁気遮蔽材料であった。

実施例 2

実施例 1 で作製した窒化鉄微粒子をエポキシ樹脂にトリオレイルフォスフェートを添加して分散させた。これを実施例 1 と同様にして加工成形し、柔軟性を有するシート状の磁気遮蔽材料が得られた。

実施例 3

原料としてコバルトカルボニル ( $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) を用い、実施例 1 と同様にして窒化コバルト磁性流体を作製し、窒化コバルト微粒子を分離収集した後に、ポリメタクリル酸メチルに分散させた。このコロイド溶液を実施例 1 と同様にして加工成形し、柔軟性を有する磁気遮蔽材料が製造された。

もちろんこの発明は、以上の例によって限定されるものではない。強磁性体微粒子の種類や大きさ、界面活性剤および媒質の種類、また、加工成

形法等の細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

(発明の効果)

以上詳しく説明した通り、この発明によって、柔軟性を有し、かつ複雑な形状に簡便かつ容易に成形加工することのできる複合磁性材料が提供される。

この複合磁性材料は、

- ① 軟質シート状の場合には、裁断、接合、縫合等により袋状やカーテン状などの磁気遮蔽体とすることができる。
- ② 木材や布に含浸させることができる。
- ③ 金属ウールや炭素繊維を分散させて硬化させることにより、電磁波吸収体を構成することができる。
- ④ 硬化前に磁場を印加することにより、特定の方向に透磁率の異方性を形成することができる。指向性を有する磁性材料とすることができる。

などの効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

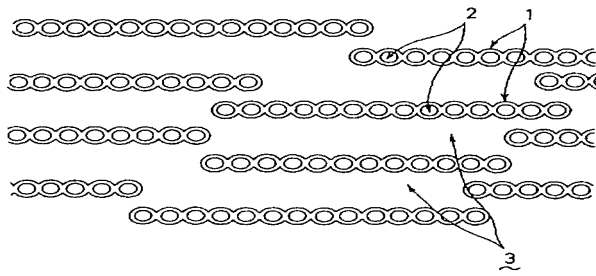
第1図および第2図は、各々、この発明の複合磁性材料における窒化金属微粒子の配向組織を例示した組織図である。

第3図は、この発明の複合磁性材料の製造工程の一部を例示した断面図である。

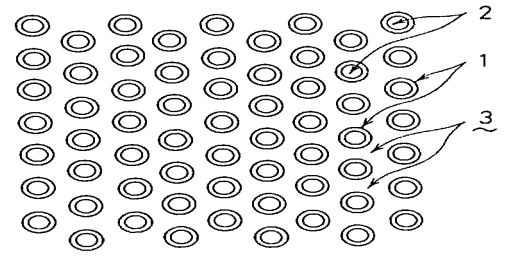
- 1 … 界面活性剤被覆層
- 2 … 窒化金属微粒子
- 3 … 媒質
- 4 … 液体状ポリマー
- 5 … 押し出し機ダイ
- 6 … 空洞
- 7 … 電磁石
- 8 … 冷却ロール
- 9 … シート材

特許出願人 科学技術庁金属材料技術研究所長  
新 居 和 嘉

第 1 図



第 2 図



第 3 図

